

POWERED BY **Dialog****Exhaust gas catalyst reactivation - by adding noble metal cpd to fuel****Patent Assignee:** JOHNSON MATTHEY CO LTD**Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 48044618	A					197343	B
GB 1414622	A	19751119				197547	
JP 80038487	B	19801004				198044	

**Priority Applications (Number Kind Date):** GB 7212066 A ( 19720315); GB 7146488 A ( 19711006)**Abstract:**

JP 48044618 A

A suspension or soln. of  $\geq 1$  noble metal (cpd.) or noble metal alloy selected from Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt and Au is added to the fuel or lubricant to reactivate the catalyst for oxidn. of hydrocarbons and CO as well as redn. of N oxides. The additives are e.g.  $\text{Pt}(\text{CH}_3)_3(\text{acac})_2$ ,  $\text{Ru}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Ru}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{Ir}(\text{CO})_4$  2 etc. where acac is acetylacetonate gp.

Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 987532

# 公開特許公報

①特開昭 48 44618

④公開日 昭48.(1973) 6.27

②特願昭 47-99958

②出願日 昭47.(1972) 10. 6

審査請求 未請求 (全4頁)

序内整理番号

⑤日本分類

6941 32

51 D51

6502 32

51 E13

6689 41

13mA11

出願国	出願日	出願番号
イギリス国	71年10月6日	46488/71
イギリス国	72年3月15日	12086/72

(2,000円)

特許 (特許法第38条ただし書) の規定による特許出願

昭和47年10月6日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称 内燃機関における触媒作用の改良方法
2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2
3. 発明者  
住所 イギリス国、イーシー-1ビー 1エーイー、ロンドン、ハットン ガーデン、78  
氏名 ジョン ブランデン ベイン
4. 特許出願人  
住所 イギリス国、イーシー-1ビー 1エーイー、ロンドン、ハットン ガーデン、78  
名称 ジョンソン、マシー アンド カンパニー、リミテッド  
代表者 ヘンリー ロバート ブルッカー  
国籍 イギリス国
5. 代理人  
住所 東京都港区北青山1丁目13番地 錦光虎ノ門ビル  
電話 504-0721  
氏名 弁護士(6879) 青木 明 (外2名)

47 09955 方式 (8)

明 細 書

## 1. 発明の名称

内燃機関における触媒作用の改良方法

## 2. 特許請求の範囲

1) 白金族金属、銀及び金の群から選定される少なくとも1種の貴金属、貴金属化合物又は貴金属含有合金を、懸濁状態又は溶液状態で含む燃料及び/又は潤滑剤を内燃機関に供給することを特徴とする該内燃機関の運転方法。

2) 排気流中の炭化水素及び一酸化炭素の酸化用並びに/又は炭素酸化物の還元用の排気触媒を取付けた内燃機関システムにおいて、白金族金属、銀及び金の群から選定される、少なくとも1種の貴金属、貴金属化合物又は貴金属含有合金の懸濁液又は溶液から成る添加剤組成物を該内燃機関に供給する燃料もしくは潤滑剤又は内燃機関からの排気流中に添加することを特徴とする該内燃機関システムの排気触媒の活性化方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(1)

本発明は内燃機関に係り、特に電大なる大気汚染の問題を惹起する、内燃機関の排気ガス成分を効果的に減少させる方法及び手段に関する。

近年、四エチル鉛 (Pb (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)、や四メチル鉛 Pb (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> のような鉛化合物が内燃機関及びその他のピストン駆動燃焼機関用として精製石油燃料に添加されてきた。これらは燃料の燃焼特性を著しく改良する効果をもつ。すなわちかなり高価な精製を更にする必要なしに、燃料のオクタン価を上昇させる。かくして、低グレードの燃料の使用が可能となったのである。

内燃機関の排気中に存在する未燃焼及び部分酸化された炭化水素、一酸化炭素並びに窒素酸化物は大気汚染の電大なる問題を呈することがわかってきた。また加鉛ガソリンを使用する結果、鉛又は鉛化合物の残液が大気中に存在し、街の塵埃中の固形分として大きな健康障害を起すことが広く信じられている。特に、鉛が人体中に摂取又は吸入された場合に、この形態の鉛は中枢神経系統、特に子供の中枢神経系統の傷害及び悪作用をひき起

すといわれている。

この排気ガスによる大気汚染の問題は、例えばセラミック製のヘニカム構造又はその他の有孔構造の担体とその担体に付着する白金族金属又は合金で構成され、炭化水素及び一酸化炭素の完全燃焼並びに窒素酸化物の脱着及び水への還元効果を有する触媒をエンジンの排気口に配置することによって処理されることが期待される。

本発明の目的は内燃機関の運転を加鉛及び無鉛ガソリンで一層満足しうる方法で可能にすることにある。本発明の他の目的は内燃機関の運転効率を改良し、且つ、大気汚染を抑制するために用いられる排気触媒の耐久性を向上させることにある。

本発明の1態様に従えば、内燃機関は、少なくとも1種の貴金属化合物、貴金属又は貴金属合金を懸濁状態又は溶解状態で含有する燃料及び／又は潤滑剤を供給される。

本明細書にて使用される「貴金属」なる語は白金族、銀又は金に属する金属をいう。

本発明は、また少なくとも1種の貴金属化合物、

又はその他の不活性な排気触媒又は排気触媒担体上に付着させる方法を提供することにある。

本発明の他の態様に従えば、少なくとも1種の貴金属化合物、貴金属又は貴金属合金を、懸濁状態又は溶解状態で含有する燃料及び／又は潤滑剤を内燃機関に供給することから成る被毒された又はその他の不活性な前記内燃機関の排気触媒の再生方法が提供される。

本明細書で「貴金属」とは、1又はそれ以上のルテチウム、ロジウム、パラジウム、銀、イリジウム、白金及び金をいう。

本発明の他の態様に従えば、少なくとも1種の貴金属化合物、貴金属又は貴金属合金を、懸濁状態又は溶解状態で含む燃料及び／又は潤滑剤を内燃機関に供給することから成る不活性な内燃機関排気触媒担体を活性化する方法が提供される。

本発明の他の態様に従えば、少なくとも1種の貴金属化合物、貴金属又は貴金属合金の懸濁液又は溶液から成る燃焼機関用燃料もしくは潤滑剤又は排気ガス添加用の添加剤組成物が提供される。本

貴金属又は貴金属合金を懸濁状態又は溶液状態で含有する内燃機関用燃料及び／又は潤滑剤を包含する。

触媒被毒の問題は無鉛燃料を使用するという簡単な方法で確実に減少されるが、やはり (a) 加鉛燃料の何気ない使用又は (b) 油井からの原油中にある或る量の鉛化合物の必然的な存在が、担持された白金族金属排気ガス精製体に対する大きな問題として残存する。

燃料中に元来ある鉛が僅く少量存在するとしても、時間の経過に従って排気触媒が不活性点に被毒される累積効果を看過することは出来ない。かかる被毒現象の継続繰り返しは触媒交換コストをモータリストにとって受け入れ難い高い水準に引き上げる。

それ故に本発明の他の目的は被毒された排気触媒の比較的速い再生方法及び内燃機関又はその他のエンジンから大気中へ放出される汚染ガスを十分に減少させるに連応した1又はそれ以上の接触的有效量の貴金属及び／又は単金属を被毒された

(4)

本発明は、また、この添加剤を燃焼機関排気系統の触媒の上流及び燃焼室の下流の位置に注入することを包含する。この態様において、6ccのシタロヘキセン塩化白金を含む10 mlのベンゼンを用いて、良好な結果を得た。

ベンゼンの代わりにC<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>の脂肪族炭化水素混合物を含む特定の溶剤を用いても良好な結果が得られた。代換的な市販のかかる溶剤としてシェルのSHELLSOL及びエソ社のSOLVESOL 100がある。

白金塩（例えばシタロヘキセン塩化白金）を含む溶液の容積は、溶剤中に完全に浸漬された触媒担体材料自身に吸収される量の90%が好ましく、担体に吸収された溶剤は大部分のガス通路に液体溶媒が実質的に存在しなくなるまで揮とうされる。

白金族金属塩を含む溶液は冷時の触媒担体上にその溶液をエンジン始動直後排気流又は第2の排気用空気取入口に注入することによって導入するのが好ましい。

選択される溶剤は中庸の揮発性のもの即ち、あ

より揮発しやすくもなく、あまり高い沸点をもたないものとすべきである。

潤滑油又は燃料油に溶解する1又はそれ以上の貴金属化合物を使用するのが好ましく、かかる好ましい化合物としては、ツァイゼ塩の錯化合物のオレフィン炭化水素誘導体、エチレン塩化白金(Pl(O<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>があげられる。他のオレフィン炭化水素例えばスチレン、インデン又はシクロヘキセンをこの化合物のエチレンと置換することもできる。本発明者等はシクロヘキセン誘導体、シクロヘキセン塩化白金(Pl(O<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>)の使用を推奨する。その他プタジエン誘導体(Pl(O<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>)又はシクロプロパン誘導体(Pl(O<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>)も可能である。

貴金属の有機金属化合物は、それらが燃料及び潤滑油中の炭化水素成分に全く可溶な場合に特に好適である。例えばトリノナル白金アセトニルアセトネート(Pl(OEt)<sub>3</sub>(AcO)<sub>3</sub>)、ルテニウムアセトニルアセトネートRu(OAc)<sub>3</sub>、シクロペンタジニルルテニウムRu(O<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>がある。その他

(7)

るのが好ましい。白金-鉄、白金-コバルト、白金-ニッケル、白金-銅、パラジウム-ニッケル及びパラジウム-コバルトの好ましい比率については英國特許第1131111号(Pl 279)に記載されている。その他の白金族金属類の好ましい比率については、英國特許第1121504号、同第1016058号、及び同第1099406号に記載されている。

本発明者等は、前述のどの形状で存在する場合でも、1種又はそれ以上の貴金属が内燃機関の運転に対し以下のような特長効果をもつことを見出した。すなわち、

(a) 燃焼混合物中の微粉砕金属の触媒効果によって、ガソリン/空気混合物の燃焼特性を改良する。大部分の貴金属化合物はもとの金属のままで微粉砕される。なかには1又はそれ以上の金属酸化物が生成するが、これらもまた微粉砕形状で酸化又は還元触媒効果が非常に高い(前述の各英國特許に記載されているように)。

(b) 燃焼部(即ちピストン、シリンダー及び

(9)

特開 48-44618 (3)

の適当な化合物は貴金属カルボニル類で、例えばRu(CO)<sub>5</sub>, (Ru(CO))<sub>2</sub>, (Rh(CO))<sub>3</sub>, (Ir(CO))<sub>3</sub>, (Rh(CO))<sub>2</sub>, (Rh(CO))<sub>2</sub>及び(Ir(CO))<sub>2</sub>がある。

5 貴金属化合物を添加する代りに、貴金属を微粉砕形状で潤滑油又は燃料油に添加することもできる。微粉砕状の貴金属類の混合物又は1もしくはそれ以上の貴金属を含む微粉砕状の貴金属合金を用いることもできる。

10 1以上の貴金属が存在する場合、すなわち貴金属の混合物もしくは合金の微粉砕懸濁液又は1以上の貴金属を含む化合物溶液にて存在する場合には、貴金属の存在比を炭化水素酸化反応の触媒現象に有利な特定の所定比にするのが好ましい。ロジウム/白金混合物を使用する場合には、ロジウムを1-50 wt%、更に望ましくは20-40 wt%にするのが良い。ルテニウム/白金の場合には、

15 3-75 wt%のルテニウムを、ルテニウム/ロジウム/白金混合物の場合には、3-55 wt%のルテニウム、1-20 wt%のロジウム及び残部の白金とす

(8)

点火プラグ)の表面に永久又は半永久的量の金属酸化触媒を付着させ、それによってエンジンの運転特性に有利な総合効果を発揮する。

(c) エンジンの排気出口に到達する酸化可能な大気汚染体の量を著しく減少させ、それによって排気用触媒の使用をより少量となし、また排気触媒による、到達未酸化物質の処理がより効果的になる。

(d) 排気口の担持触媒の酸化能力を高い水準に保持し、かつ排気ガス流に含まれる、新しい触媒金属成分を担体に付着させることによって実際に触媒の酸化能力を改良する。排気触媒の被覆は非常に速い速度となるのである。

1 種又はそれ以上の貴金属は、それが前述の如何なる形状にかいて使用される場合においても、鉛又はその他触媒毒によって被毒された担持触媒に対して優れた再生効果をもつこと及び本発明方法は別の場合に燃焼機関によって大気中に放出される汚染ガスを効果的に減少させるのに使用される貴金属触媒の触媒的有効量を触媒担体に浸透させる

ために用い得ることが見出された。排気口の維持  
触媒の酸化活性度は、その担体に排気ガス流中の  
新しい触媒金属成分を付着させることで改良され  
る。

本発明に係る方法を定期的を使用することによ  
って、排気触媒の被毒速度は大巾に減ぜられる。

本発明は、また、少くとも1種の貴金属化合物  
貴金属又は貴金属合金の懸濁液又は溶液を、燃焼  
機関に供給される燃料及び／又は潤滑剤中に又は  
排気流中に定期的に導入することからなる燃焼機  
関の排気触媒を触媒活性状態に保持する方法を包  
含する。

従って本発明の他の態様は1種又はそれ以上の  
貴金属の触媒活性被覆を燃焼室及び排気系統の内  
部表面上に付着させた内燃機関及び排気系統から  
成る。

以下余白

# 6. 添附書類の目録

- |                |       |
|----------------|-------|
| (1) 願 書 副 本    | 1 通   |
| (2) 明 細 書      | 1 通   |
| (3) 委任状及び訳文    | 各 1 通 |
| (4) 優先権証明書及び訳文 | 各 2 通 |

5 但し、優先権証明書及び訳文は追って補充。

# 7. 前記以外の代理人

住 所 東京都港区芝罘半町13番地 静光虎ノ門ビル

電 話 504-0721

氏 名 弁理士 (7210) 西 館 和 之

住 所 同 所

氏 名 弁理士 (7107) 山 口 昭 之

10

15

20

(11)